



BCS 02-1006

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 101 08 472 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7: *BK*  
**A 01 N 47/36**

②1 Aktenzeichen: 101 08 472.2  
②2 Anmeldetag: 22. 2. 2001  
④3 Offenlegungstag: 5. 9. 2002

⑦1 Anmelder:  
Aventis CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Maier, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE; Schnabel,  
Gerhard, Dr., 63820 Elsenfeld, DE; Haase, Detlev,  
Dr., 65929 Frankfurt, DE; Würtz, Jochen, Dr., 55411  
Bingen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Agrochemische Formulierungen
- ⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Formulierungen (Zubereitungen), enthaltend a) ein oder mehrere Alkylester von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.

DE 101 08 472 A 1

DE 101 08 472 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der agrochemischen Formulierungen, insbesondere der flüssigen Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen, wie Acetolactatsynthasehemmern (ALS-Inhibitoren), z. B. Sulfonylharnstoffen und deren Salzen.

[0002] Bei ALS-Inhibitoren handelt es sich um Substanzen, die in der Agrochemie überwiegend als Herbizide verwendet werden. Wegen ihrer niedrigen Aufwandmenge und ihrer im allgemeinen breiten Wirkungsspektren werden ALS-Inhibitoren für den Einsatz in allen wirtschaftlich wichtigen Kulturen eingesetzt.

[0003] Im allgemeinen werden agrochemische Wirkstoffe nicht als Reinstoffe, sondern je nach Anwendungsgebiet und gewünschter physikalischer Beschaffenheit der Anwendungsform in Kombination mit bestimmten Hilfsstoffen eingesetzt, d. h. sie werden "formuliert". Prinzipiell können Wirkstoffe auf unterschiedliche Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Allgemein kommen als Formulierungsmöglichkeiten dafür beispielsweise in Betracht: Spritzpulver (WP), Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW bzw. EO), Suspensionen (SC), Suspoemulsionen (SE), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL) oder auch Granulate zur Boden- oder Streuapplikation bzw. wasserdispergierbare Granulate (WG). Die genannten Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden z. B. beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986; von Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G. Goodwin Ltd. London.

[0004] Handelt es sich bei den zu formulierenden agrochemischen Wirkstoffen um solche, die im gelösten Zustand bzw. in flüssigen Medien allgemein zum chemischen Abbau neigen, werden zumeist feste Formulierungen wie benetzbare Pulver oder Granulate bevorzugt. Wie in US 4599412 und US 5731264 beschrieben, trifft dies beispielsweise auf herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren zu, wie Metsulfuronmethyl, Nico- oder Rimsulfuron, Primisulfuronmethyl, Tri-, Pro-, Amido- oder Ethoxysulfuron. Entsprechend sind Pulverformulierungen bzw. Granulate dieser Herbizide – wie beispielsweise in WO 9910857, WO 9809516, WO 9508265, US 5441923, WO 9423573, JP 05017305, JP 04297404, JP 04297403 oder JP 04066509 beschrieben – bereits bekannt.

[0005] Häufig wird beim Verdünnen derartiger Pulverformulierungen oder Granulate mit Wasser (zur Herstellung der Spritzbrühe) kein vollständiges Auflösen der im Konzentrat ungelösten Anteile erreicht, d. h. die Spritzbrühe ist eine Suspension des Konzentrates. Es ist jedoch stets von Vorteil, wenn Spritzbrühen so fein-dispers wie möglich vorliegen, da hierdurch die Verstopfungsgefahr für die Spritzdüsen und damit der Reinigungsaufwand allgemein vermindert wird. Außerdem sind Pulver- oder Granulatformulierungen nur mit relativ großem Energieeintrag und technisch aufwendigen Rührwerkzeugen herstellbar, d. h. bereits bei ihrer Herstellung ergeben sich erhebliche Nachteile.

[0006] Flüssige Suspensionen von Herbiziden der vorstehend beschriebenen Art sind in Form von Suspensionskonzentraten zwar bereits bekannt (FR 2576181, EP 0205348, EP 0237292 oder EP 0246984). Die Wirkstoffe liegen jedoch auch im Falle von Suspensionen im nicht gelösten Zustand vor, so daß bei der Applikation der Spritzbrühe ähnliche Probleme auftreten wie im Falle der Pulverformulierungen oder Granulate. Außerdem stellen Suspensionskonzentrate (SC) und Suspoemulsionen (SE) thermodynamisch instabile Formulierungen mit eingeschränkter physikalischer Lagerstabilität dar.

[0007] Tensidfreie wässrige Lösungen von Sulfonylharnstoffen sind in US 4683000, US 4671817 und EP 0245058 beschrieben, wasserfreie emulgierbare Konzentrate sind in den Schriften DE 34 22 824, US 4632693, WO 9608148 und US 5597778 beschrieben. In keiner dieser Schriften sind Hinweise zur Erhöhung der Lagerstabilität der Formulierungen enthalten.

[0008] Es bestand somit die Aufgabe eine gegenüber Abbau stabile agrochemische Formulierung zur Verfügung zu stellen, die günstige anwendungstechnische Eigenschaften aufweist.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch bestimmte flüssige Wirkstoffformulierungen, die spezielle Polycarbonsäureester sowie als agrochemische Wirkstoffe ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze enthalten.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine flüssige Formulierung (Zubereitung), enthaltend

- a) einen oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylester von Polycarbonsäuren, vorzugsweise der C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylester von Polycarbonsäuren und
- b) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, insbesondere einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze, z. B. Salze mit organischen Kationen auf Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Basis und/oder anorganischen Kationen wie Metallkationen.

[0011] Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise herbizide Formulierungen, beispielsweise in Form von Emulsionskonzentraten. Die Formulierungen enthalten bevorzugt zumindest einen der Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in gelöster Form, wobei die Polycarbonsäurealkylester a) als Lösungsmittel dienen. Außerdem bevorzugt sind Formulierungen, die nur einen Polycarbonsäurealkylester a) enthalten.

[0012] Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z. B.:

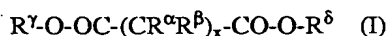
- (c) Tenside und/oder nicht-tensidische Polymere,
- (d) von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungshilfsmittel wie Entschäumer, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren, Wasserfänger oder Verdicker,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder

(h) zusätzliches Wasser.

[0013] Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente a) enthaltenen Polycarbonsäurealkylester können als Lösungsmittel wirken und sind z. B. Alkylester niedermolekularer di-, tri-, tetra- oder auch höherfunktioneller Carbonsäuren, vorzugsweise mit 2–20 C-Atomen in Frage. Ebenso kommen polymere Polycarbonsäuren, vorzugsweise mit Molekulargewichten bis 2000 g/mol in Frage. Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dxa-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Malein-, Phthal-, Terephthal-, Mellit-, Trimellit-, Polymalein-, Polyacryl- und Polymethacrylsäure sowie Co- bzw. Terpolymere, die Malein-, Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten enthalten.

[0014] Als Alkoholkomponente der Polycarbonsäurealkylester a) kommen z. B. Alkylalkohole, vorzugsweise monofunktionelle Alkylalkohole mit 1–20 C-Atomen in Frage. Beispiele solcher Alkylalkohole sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl- oder tert-Butylalkohol.

[0015] Die Polycarbonsäurealkylester a) weisen vorzugsweise die nachfolgende Formel (I) auf,

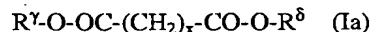


worin

$R^{\alpha}$  und  $R^{\beta}$  gleich oder verschieden H, ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder eine Gruppe  $(CR'R'')_y-CO-OR'''$  sind, worin  $R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl sind, y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und  $R'''$  ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{10}$  Alkyl ist,

$R^Y$  und  $R^{\delta}$  gleich oder verschieden ein unsubstituierter oder substituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{10}$  Alkyl ist, und x eine ganze Zahl von 0 bis 20 ist.

[0016] Besonders bevorzugte Polycarbonsäurealkylester a) sind Diester der nachstehenden Formel (Ia)



worin

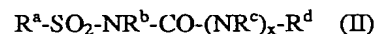
x eine ganze Zahl von 0 bis 20 ist, und

$R^Y$  und  $R^{\delta}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl sind.

[0017] Beispiele für Polycarbonsäurealkylester a) sind Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester, Adipinsäure-methylethylester.

[0018] Die Polycarbonsäurealkylester a) sind beispielsweise durch Umsetzung der freien Carbonsäuren mit den Alkoholen zugänglich, wobei die Ester z. B. durch Umsetzung "aktivierter" Polycarbonsäuren wie Polycarbonsäure-Anhydriden oder Polycarbonsäure(poly)chloriden mit den Alkoholen nach bekannten Veresterungsmethoden erhalten werden können.

[0019] Bei den in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente b) enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren handelt es sich insbesondere um Imidazolinone, Pyrimidinyloxypyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidinyloxybenzoesäure-Derivate, Triazolopyrimidin-sulfonamid-Derivate, oder um Sulfonamide, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, besonders bevorzugt solche mit der allgemeinen Formel (II) und/oder deren Salze:



worin

$R^a$  ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Arylrest wie Phenyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein heterocyclischer Rest, vorzugsweise ein Heteroarylrest wie Pyridyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, und wobei die Reste inklusive Substituenten 1–30 C-Atome, vorzugsweise 1–20 C-Atome aufweisen, oder  $R^a$  eine elektronenziehende Gruppe wie ein Sulfonamidrest ist,

$R^b$  ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1–10 C-Atome aufweist, z. B. unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

$R^c$  ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1–10 C-Atome aufweist, z. B. unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

x gleich Null oder 1 ist, und

$R^d$  ein Heterocyclylrest ist.

[0020] Ein Kohlenwasserstoffrest im Sinne dieser Beschreibung ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl. Ein Kohlenwasserstoffrest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf; besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

[0021] Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocycl) im Sinne dieser Beschreibung kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroatome im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und enthält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z. B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z. B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo, wie die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z. B. bei N und S, auftreten.

[0022] Substituierte Reste im Sinne dieser Beschreibung, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl wie Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocycl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen (Fluor, Chlor, Brom, Jod), Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Dialkoxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfanyl, Haloalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkoxy, Nitro und Cyano.

[0023] Unter den in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente b) enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren für die Landwirtschaft geeigneten Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen.

[0024] Die Sulfonylharnstoffe, z. B. der Formel (II), können beispielsweise Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO<sub>2</sub>-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumsalze. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basischen Gruppen, wie z. B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>.

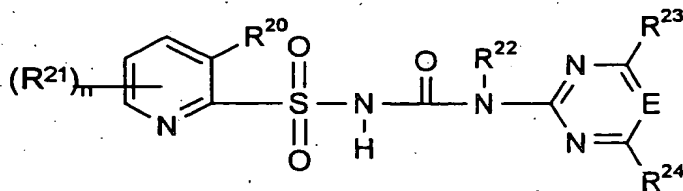
[0025] Als Salze mit anorganischen Gegenionen eignen sich z. B. Salze mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SH<sub>3</sub><sup>+</sup> oder PH<sub>4</sub><sup>+</sup> = Gegenionen oder Metallsalze z. B. mit Alkali- oder Erdalkalimetall-Gegenionen wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 1/2Mg<sup>2+</sup> oder 1/2Ca<sup>2+</sup>. Als Salze mit organischen Gegenionen eignen sich z. B. organische Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind organische Gegenionen der Formel [NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>]<sup>+</sup>, [SR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>]<sup>+</sup> oder [PR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>R<sup>17</sup>R<sup>18</sup>]<sup>+</sup>, oder ein quarterniertes Pyridiniumion [Py-R<sup>19</sup>]<sup>+</sup>, wobei

R<sup>8</sup> bis R<sup>19</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkinyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkinyl, Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl sind, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclrest, insbesondere Heteroarylrest sind wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkinyl-Hetero-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Hetero-Aryl, oder zwei Reste R<sup>8</sup>/R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>/R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>/R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup>/R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup>/R<sup>18</sup> zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können, wobei zumindest einer der Reste R<sup>8</sup>-R<sup>11</sup>, zumindest einer der Reste R<sup>12</sup>-R<sup>14</sup> und zumindest einer der Reste R<sup>15</sup>-R<sup>18</sup> von H verschieden ist.

[0026] Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe, z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Acylaminomethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkyl-carbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

b1) Phenyl- und Senzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.  
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),  
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),  
 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),  
 1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfumeturon-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuronme-

- thyl),  
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 796 83),  
 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),  
 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenyl-sulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845), DPX-66037, Triflursulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),  
 CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),  
 Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amidomethyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 95/10507),  
 N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid (Foramsulfuron und dessen Natriumsalz, WO 95/01344);  
 b2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.  
 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);  
 b3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.  
 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);  
 Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-carbamoylsulfamoyl-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);  
 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference "Weeds" 1991, Vol. 1, S. 45ff.),  
 DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds" 1995, S. 65);  
 b4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.  
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));  
 b5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.  
 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),  
 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),  
 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),  
 Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z. B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R<sup>20</sup> Jod oder NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>,

R<sup>21</sup> Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Halogenalkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl)-amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO<sub>2</sub>-NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup> oder CO-NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, insbesondere Wasserstoff,

R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkynyl oder zusammen - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R<sup>22</sup> Wasserstoff oder CH<sub>3</sub>,

R<sup>23</sup> Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkyl, insbesondere CF<sub>3</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF<sub>2</sub> oder OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,

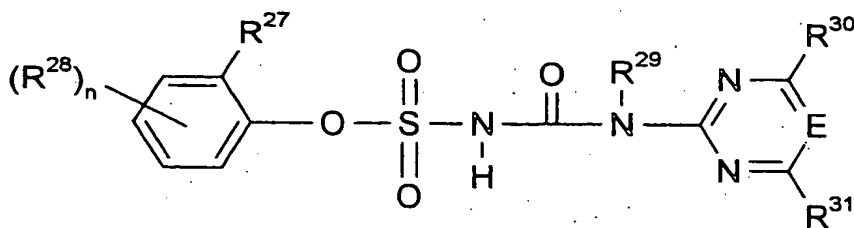
R<sup>24</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF<sub>2</sub>, oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy,

R<sup>25</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl,

R<sup>26</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylsulfonyl oder

R<sup>25</sup> und R<sup>26</sup> gemeinsam eine Kette der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methyl-aminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

b6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie z. B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R<sup>27</sup> Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R<sup>28</sup> Halogen, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R<sup>29</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkenyl,

R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> unabhängig voneinander Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkyl, vorzugsweise OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>, bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

b7) Imidazylsulfonharnstoffe, z. B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds", 1995, S. 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus.

[0027] Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuronmethyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl, Triflursulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

[0028] Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z. B. bekannt aus The Pesticide Manual, 12. Auflage (1999), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

[0029] Bevorzugte Kombinationen von Polycarbonsäurealkylestern a) und ALS-Inhibitoren

b) sind solche bei denen die als bevorzugt angegebenen Komponenten a) und b) kombiniert sind. Besonders bevorzugte Kombinationen von Polycarbonsäurealkylestern a) und ALS-Inhibitoren b) sind Kombinationen von Amidosulfuron mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem Polycarbonsäurealkylester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester, Adipinsäure-di-isopropylester und Adipinsäure-methylethylester, von Ethoxysulfuron mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem Polycarbonsäurealkylester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester und Adipinsäure-methylethylester, von Iodosulfuron-methyl und/oder dessen Natriumsalz mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem Polycarbonsäurealkylester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester und Adipinsäure-methylethylester, von Foramsulfuron und/oder dessen Natriumsalz mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem Polycarbonsäurealkylester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipin-

säure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester und Adipinsäure-methylethylester, und von Mesosulfuron und/oder dessen Natriumsalz mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem Polycarbonsäurealkylester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure-dimethylester, Oxalsäure-diethylester, Oxalsäure-di-n-propylester, Oxalsäure-di-isopropylester, Oxalsäure-methylethylester, Malonsäure-dimethylester, Malonsäure-diethylester, Malonsäure-di-n-propylester, Malonsäure-di-isopropylester, Malonsäure-methylethylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Bernsteinsäure-diethylester, Bernsteinsäure-di-n-propylester, Bernsteinsäure-di-isopropylester, Bernsteinsäure-methylethylester, Glutarsäure-dimethylester, Glutarsäure-diethylester, Glutarsäure-di-n-propylester, Glutarsäure-di-isopropylester, Glutarsäure-methylethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-diethylester, Adipinsäure-di-n-propylester, Adipinsäure-di-isopropylester und Adipinsäure-methylethylester.

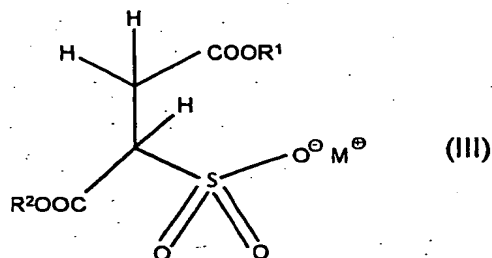
[0030] Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z. B.:

- (c) Tenside wie Dispergatoren und Emulgatoren und/oder nicht-tensidische Polymere,
- (d) von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungshilfsmittel wie Entschäumer, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren, Wasserfänger oder Verdicker,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.

[0031] So können in den flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung als Komponente c) beispielsweise eines oder mehrere Tenside, z. B. ionogene, nichtionogene oder betainische Tenside enthalten sein. Diese können monomerer oder polymerer Natur (z. B. Graft-Polymere) sein. Beispiele für Komponenten c) sind Tenside auf Silikon-Basis wie Trisiloxantenside, Derivate von Polydimethylsiloxanen und/oder Silikonöle oder zuckerbasierte Tenside wie At-plus® 309 F (Uniqema). Weitere Beispiele für Komponenten c) sind (C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>) (Poly)Alkylenoxidaddukte, die z. B. verzweigt, linear, gesättigt oder ungesättigt sein können, insbesondere von Fettalkoholen und/oder Fettsäuren bzw. Fettsäureestern. Beispiele für (Poly) Alkylenoxidaddukte sind Soprophor® CY8 (Rhodia), Genapol® X-060, Genapol® X-080, Genapol® X-150; Genapol® X-200, Sapogenat T® 300, Sapogenat T® 500, Genapol® T 200, Genapol T® 800, oder Genagen® MEE (Methylesterethoxylate, Clariant) und andere endgruppenverschlossene Tenside mit einer Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl, tert-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder Acetyl-Gruppe als Endgruppierung, z. B. Genapol® X-060-Methylether oder Genapol® X-150-Methylether.

[0032] Weitere Beispiele für Komponenten c) sind in der kontinuierlichen Phase der Formulierung unlösliche Komponenten, beispielsweise anionogene Tenside wie Hostapur® OSB (Clariant), Netzer® IS (Clariant), Galoryl® DT 201 (CFPI), Tamol® (BASF) oder Morwet® D 425 (Witco) eingesetzt werden. Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder auch unlöslicher Wirkstoffe in die Formulierungen ergeben sich Dispersionen. Daher umfaßt die vorliegende Erfindung auch Dispersionen.

[0033] Als Komponente c) können auch Sulfosuccinate, z. B. der Formel (III) enthalten sein,



worin

R¹, R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, oder ein (Poly)Alkylenoxidaddukt bedeuten und

M ein Kation ist, z. B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ein Ammoniumkation wie NH<sub>4</sub>, Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylenoxidaddukte, oder ein aminoterminierte (Poly) Alkylenoxidaddukt ist.

[0034] (Poly)alkylenoxidaddukte im Sinne dieser Beschreibung sind Umsetzungsprodukte von alkoxylierbaren Ausgangsmaterialien wie Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren wie Fettsäuren, hydroxy- oder aminofunktionellen Carbonsäureestern (beispielsweise Triglyceriden auf Ricinusölbasis) oder Carbonsäureamiden mit Alkylenoxiden, wobei die (Poly)alkylenoxidaddukte mindestens eine Alkylenoxid-Einheit aufweisen, im allgemeinen aber polymer sind, d. h. 2-200, vorzugsweise 5-150 Alkylenoxid-Einheiten aufweisen. Bei den Alkylenoxid-Einheiten sind Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid-Einheiten bevorzugt. Die beschriebenen (Poly)alkylenoxidaddukte können aus gleichen oder aus verschiedenen Alkylenoxiden, beispielsweise aus blockartig oder statistisch angeordnetem Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut sein, so daß die vorliegende Anmeldung auch derartige Misch-alkylenoxidaddukte umfaßt.

[0035] Außerdem können als Komponente c) auch nicht-tensidische Polymere enthalten sein, z. B. Polyvinylalkohole, Polyacrylate, Polymalinate oder Polyethylenoxide.

[0036] Die als Komponente c) enthaltenen Polymere können anorganisch (z. B. Silikate, Phosphate) oder organisch, kationisch, anionisch oder neutral, synthetisch oder natürlich vorkommend sein.

[0037] Außerdem können die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente d) von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel wie unpolare Lösungsmittel, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen enthalten. Beispiele für solche organischen Lösungsmittel d) sind

- aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mineralöle, Paraffine oder Toluol, Xylole und Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Aromatengemische wie die Solvesso®-Reihe (ESS®) z. B. mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162–177°C), Solvesso® 150 (Kp. 187–207°C) und Solvesso® 200 (Kp. 219–282°C) und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol®-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine,
- halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylen-chlorid bzw. Chlorbenzol,
- Ester wie Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylcitrat und Phthalsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylester, speziell Phthalsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylester, Maleinsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>)alkylester,
- Lineare, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n-, iso-, sec.- und tert.-Butanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, sowie Pentanol, Hexanol, Heptanol
- Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether wie z. B. Propylenglykolmonomethylether, speziell Dowanol® PM (Propylenglykolmonomethylether), Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme,
- Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, Dimethylcapryl/caprin-fettsäureamid und N-Alkylpyrrolidone,
- Ketone wie das wasserlösliche Aceton, aber auch mit Wasser nicht mischbare Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon oder Isophoron,
- Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril,
- Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan, sowie
- Öle im allgemeinen, wie Mineralöle oder Öle auf pflanzlicher Basis wie Maiskeimöl, Leinsaatöl und Rapsöl.

[0038] Als Komponenten d) bevorzugte organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Esteröle wie Rapsölmethylester und aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvesso®-Typen, z. B. Solvesso® 200, Solvesso® 150.

[0039] Die erfindungsgemäßen Flüssigformulierungen, können als Komponente e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien enthalten. Dies sind beispielsweise von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide, z. B. aus der Gruppe der (Het-) Aryloxyphenoxypropionate wie Diclofop-methyl oder Quizalofop-ester, der Gruppe der Heteroaryloxyphenoxypropionate wie Fenoxaprop-Ethyl oder Clodinafoppropargyl oder aus der Gruppe der Alkylazine, oder auch Safener-Wirkstoffe, Düngemittel, Insektizide, Fungizide oder Akarizide.

[0040] Von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide sind z. B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkan-carbonsäure-Derivate, wie Chinoloxyl-, Chinoxalyl-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyl-oxy- und Benzthiazolyl-oxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-Herbizide, sowie Herbizide, die gemeinsam mit ALS-Hemmstoffen (Acetolactat-Synthetase-Hemmstoffe) zur Erweiterung des Wirkungsspektrums eingesetzt werden, z. B. Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonnitrile wie Bromoxynil und Ioxynil und andere Blattherbizide.

[0041] Geeignete Herbizide, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente e) enthalten sein können, sind beispielsweise:

- A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, wie
- A1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, z. B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),
- 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548),
- 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
- 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),
- 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
- 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),
- 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)pent-2-en-säureethylester,
- 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);
- A2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkan-carbonsäure-Derivate, z. B. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 002 925),
- 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114),
- 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (EP-A 0 003 890),
- 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 003 890),
- 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736),
- 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);
- A3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkan-carbonsäure-Derivate, z. B.
- 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyl-oxy)phenoxy)propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl),
- 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyl-oxy)phenoxy)propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
- 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyl-oxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropylidenaminoxyethylester (Propaquizafop),



2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (DE-A 26 40 730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);

B) Chloracetanilide, z. B.

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor);

C) Thiocarbamate, z. B.

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

D) Cyclohexandionoxime, z. B.

3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester, (Alloxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),

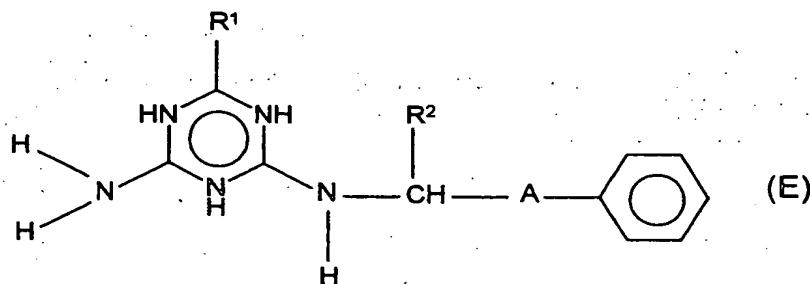
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),

2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim);

E) Benzoylcyclohexandione, z. B. 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634), 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548);

F) S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos).

G) Alkylazine, z. B. wie beschrieben in WO-A 97/081 56, WO-A-97/31904, DE-A-198 26 670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-198 28 519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (E)

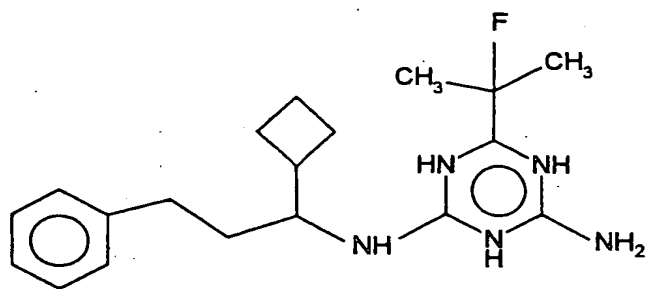


worin

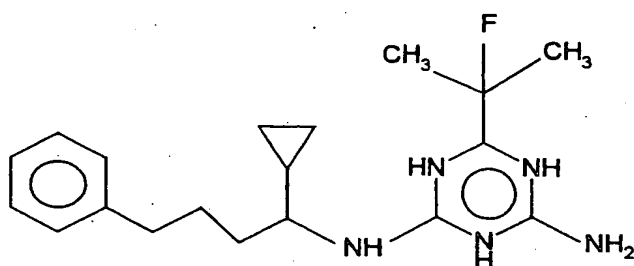
R<sup>1</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkyl;

R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und A -CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7

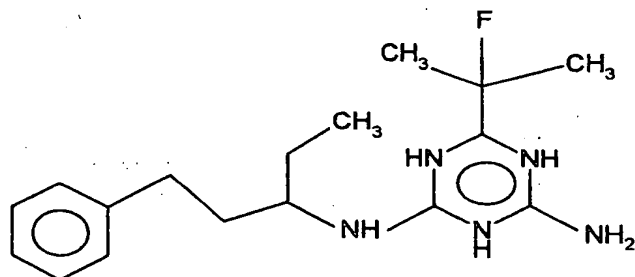
(E1)



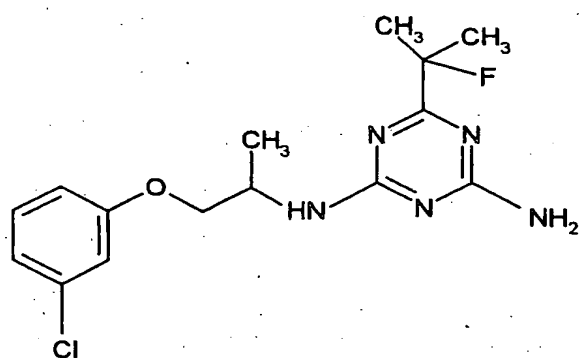
(E2)

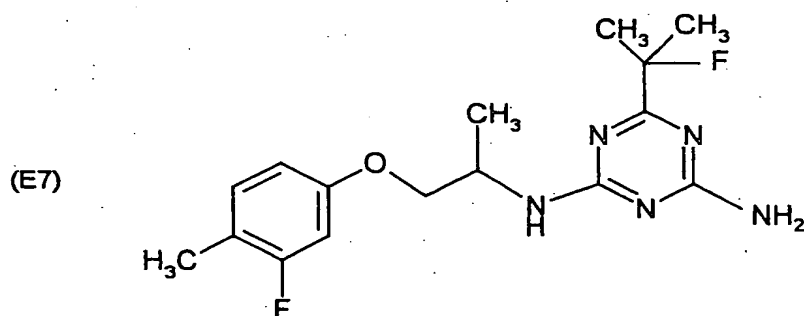
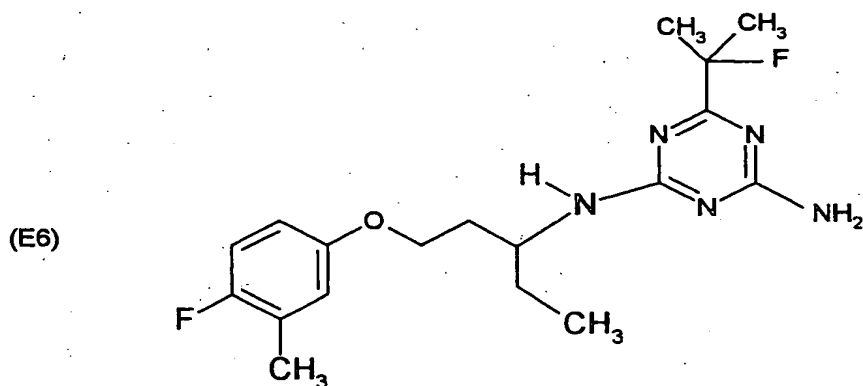
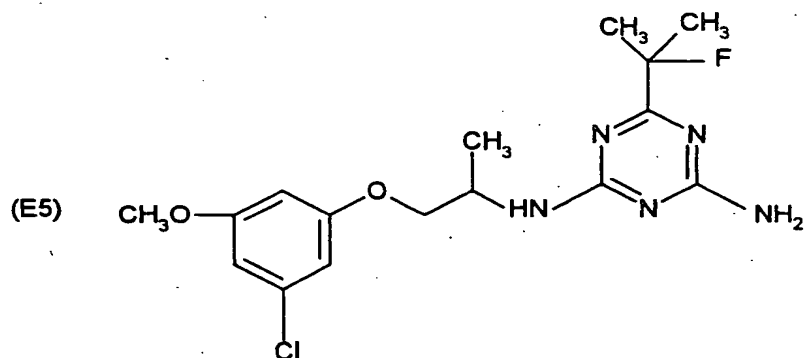


(E3)



(E4)





[0042] Die Herbizide der Gruppen A bis 6 sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council, 12th Edition, 1999, "Agricultural Chemicals Book II – Herbicides –", by W. T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook'90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990, bekannt.

[0043] Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Komponente e) auch Safener enthalten, z. B. aus den folgenden Gruppen von Verbindungen:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (S1), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1), und verwandte Verbindungen (Mefenpyr-di(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-alkyl)ester wie Mefenpyr-diethyl), wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2),

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3),

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (S1), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol, d. h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-174 562 und EP-A-346 620);

d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in

WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der deutschen Patentanmeldung (WO-A-95/07897) beschrieben sind.

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxessigsäure (S2), vorzugsweise

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureethylester (S2-5),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäuremethylester (S2-6),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureallylester (S2-7),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäure-diethylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

h) Wirkstoffe vom Typ der Pyrimidine, die als bodenwirksame Safener in Reis angewendet werden, wie z. B. "Fenclorim" (PM, S. 386-387) (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin), das als Safener für Pretilachlor in gesättem Reis bekannt ist,

i) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufsaufsafer (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B.

"Dichlormid" (PM, S. 270-271) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid), AR-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidon von der Firma Stauffer),

"Benoxacor" (PM, S. 74-75) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin).

APPG-1292" (= N-Allyl-N[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]dichloracetamid von der Firma PPG Industries),

ADK-24" (= N-Allyl-N[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma Sagro-Chem),

AAD-67" oder AMON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto),

"Diclonon" oder ABAS145138" oder ALAB145138" (= 3-Dichloracetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und

"Furilazol" oder AMON 13900" (siehe PM, 482-483) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidon)

j) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetonderivate, wie z. B. AMG 191" (CAS-Reg. Nr. 96420-72-3) (= 2-Dichlor-methyl-2-methyl-1,3-dioxolan von der Firma Nitrokemia), das als Safener für Mais bekannt ist,

k) Wirkstoffe vom Typ der Oxyimino-Verbindungen, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.

"Oxabetrinil" (PM, S. 689) (= (Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, "Fluxofenim" (PM, S. 467-468) (= 1-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-oxim, das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und

"Cyometrinil" oder A-CGA-43089" (PM, S. 983) (= (Z)-Cyanomethoxyimino (phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,

l) Wirkstoffe vom Typ der Thiazolcarbonsäureester, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B.

"Flurazol" (PM, S. 450-451) (= 2-Chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carbonsäurebenzylester), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist,

m) Wirkstoffe vom Typ der Naphthalindicarbonsäurederivate, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z. B. "Naphthalic anhydrid" (PM, S. 1009-1010) (= 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamatherbiziden bekannt ist,

n) Wirkstoffe vom Typ Chromanessigsäurederivate, wie z. B. ACL 304415" (CAS-Reg. Nr. 31541-57-8) (= 2-84-Carboxy-chroman-4-yl)-essigsäure von der Firma American Cyanamid), das als Safener für Mais gegen Schäden von Imidazolinonen bekannt ist,

o) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schädnpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z. B.

"Dimepiperate" oder AMY-93" (PM, S. 302-303) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,

"Daimuron" oder ASK 23" (PM, S. 247) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,

"Cumyluron" = AJC-940" (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenylethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"Methoxyphenon" oder ANK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"CSB" (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai).

[0044] In den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können als Komponente f) auch übliche Formulierungshilfsmittel wie Entschäumer, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe,

Stabilisatoren, Wasserfänger oder Verdicker enthalten sein. Bevorzugte Formulierungshilfsmittel sind Frostschutzmittel und Verdunstungshemmer wie Glycerin, z. B. in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% und Konservierungsstoffe, z. B. Mer-  
gal® K9N (Riedel) oder Cobate® C.

[0045] Es können in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente g) auch Tankmisch-Komponenten enthalten sein. Beispiele hierfür sind Tankmisch-Adjuvantien wie Telmion® (Hoechst) oder Pflanzenöle wie Actirob B® (Novance) oder Hasten® (Victorian Chemicals), anorganische Verbindungen wie Düngemittel, z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumhydrogensulfat, Harnstoffe oder Hydrotropika.

[0046] Als Komponente h) kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch zusätzliches Wasser enthalten sein.

[0047] Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z. B. in Form von Lösungen, emulgierbare Konzentrate, oder Dispersionen wie Emulsionen oder Suspensionen vorliegen. Dabei liegt bevorzugt zumindest ein Wirkstoff aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise zumindest ein Sulfonylharnstoff in gelöster Form vor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen alle enthaltenen Wirkstoffe in Lösung vor.

[0048] Aus erfindungsgemäßen Lösungen enthaltend Komponenten a) und b) und gegebenenfalls Komponenten c), d), e), f) und g) können durch Zugabe von Wasser Mikroemulsionen und/oder Makroemulsionen bzw. Lösungen erhalten werden. Somit umfaßt die vorliegende Erfindung neben Lösungen in Polycarbonsäurealkylestern a) und/oder in organischen Lösungsmitteln auch wasserhaltige Formulierungen wie Mikroemulsionen und Makroemulsionen (z. B. EW- und EO-Formulierungen).

[0049] Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder Wirkstoffen in die Formulierungen ergeben sich Dispersionen. Daher umfaßt die vorliegende Erfindung auch derartige Dispersionen. Erfindungsgemäße Formulierungen ergeben bei Verdünnung mit Wasser Dispersionen oder auch wasserhaltige Lösungen, die ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßt werden.

[0050] Der Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Formulierungen kann im allgemeinen zwischen 0,001 Gewichtsprozent und 60 Gewichtsprozent betragen, wobei im Einzelfall, insbesondere bei Verwendung mehrerer Wirkstoffe, auch höhere Beladungen möglich sind. Da ALS-Inhibitoren sehr effektive Wirkstoffe darstellen liegen die bevorzugten Aufwandmengen üblicherweise zwischen 1 und 1000 g, bevorzugt 500 g, vorzugsweise zwischen 1 und 100 g Aktivsubstanz/Hektar. Der Gehalt an erfindungsgemäßen Polycarbonsäurederivaten beträgt im allgemeinen 0,01–99,9%, vorzugsweise 0,1–99%, kann im Einzelfall allerdings auch höher oder niedriger liegen.

[0051] Bevorzugte Gewichtsverhältnisse den Komponenten a) und b) in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen, insbesondere emulgierbaren Konzentraten sind 0,1 : 1–1000 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 500 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 200 : 1. Besonders bevorzugt ist ein Gewichtsüberschuß an Komponente a) gegenüber Komponente b), z. B. ca. 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1, 6 : 1, 7 : 1, 10 : 1, 50 : 1, 100 : 1, 200 : 1, 300 : 1, 400 : 1 und 500 : 1.

[0052] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B. Tenside und Lösungsmittel sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986.

[0053] Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen lassen sich durch übliche bereits bekannte Verfahren herstellen, d. h. beispielsweise durch Vermischen der verschiedenen Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schütteln oder (statischen) Mischern. Dabei ist gegebenenfalls ein kurzzeitiges Erwärmen von Vorteil. Im Falle salzartiger ALS-Inhibitoren eröffnet dieses einfache Verfahren die Möglichkeit, die entsprechenden ALS-Inhibitor-Salze in-situ herzustellen, indem man beispielsweise nichtionogene Tenside verwendet, vorzugsweise solche bei denen keine Neutralisation durchgeführt wurde.

[0054] Die vorliegende Erfindung umfaßt somit auch die zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen beschriebenen Verfahren. Diese zeichnen sich insbesondere durch produktionstechnische Vorteile aus.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform werden ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe mit Gegenionen verwendet, die Phasentransfereigenschaften aufweisen. Solche Gegenionen sind beispielsweise organische Gegenionen wie organische Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen. Derartige Gegenionen lassen sich besonders einfach in die Formulierungen einarbeiten, wenn sie als Beimischungen zu zusätzlichen beispielsweise nichtionogenen Formulierungskomponenten enthalten sind. Daher umfaßt die Erfindung auch die Einarbeitung der Gegenionen in die Formulierungen.

[0056] Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen enthalten vorzugsweise

- (a) 0,01 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-% an Polycarbonsäurealkylestern,
- (b) 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% herbizider Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze,
- (c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-% Tenside und/oder nichttensidische Polymere,
- (d) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% üblicher Formulierungshilfsmittel, und
- (h) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% zusätzliches Wasser.

[0057] Besonders bevorzugte flüssige Formulierungen enthalten:

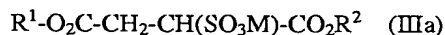
- a) 0,01–99 Gew.-% Dicarbonsäuredialkylester, z. B. der Struktur:  $(C_1-C_6)Alkyl-O-OC-(CH_2)_{0-10}-CO-O-(C_1-C_6)Alkyl$
- b) 0,001–30 Gew.-% Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze,
- c) optional 0,5–40 Gew.-% nichtionische-Tenside, z. B. solche der Formel



worin

- 5 R H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest, wie di-, tristyrylphenol, mono-, di-, tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyl-Aryloxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)alkyl-(poly)alkenyloxy ist, bevorzugt (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyloxy oder mono-, di-, tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkylphenyloxy und R' H, COH, CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, CO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl ist, und x, y und z sind ganze Zahlen von 0 bis 200, wobei  $4 \leq x + y + z \leq 200$ , bevorzugt  $6 \leq x + y + z \leq 100$  ist, besonders bevorzugt ist x eine ganze Zahl von 6 bis 200, vorzugsweise 8 bis 100, und y = z = 0, und

- 10 c2) optional 0,5-60 Gew.-% Sulfosuccinate der Formel (IIIa):



worin

- 15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Alkyl, wie 2-Ethylhexyl sind und M ein Metallkation, z. B. ein Alkalimetallion wie Na oder K ist.

[0058] Auch diese besonders bevorzugten Kombinationen können selbst Formulierungen darstellen oder aber die Basis für eine Fertigformulierung darstellen.

- 20 [0059] Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen können lagerstabile Lösungen von ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffen und/oder deren Salzen, wie auch flüssige Formulierungen, in denen mindestens ein Sulfonylharnstoff und/oder dessen Salz homogen gelöst ist, erhalten werden.

[0060] Löst man einen Sulfonylharnstoff und/oder ein davon abgeleitetes Salz in Komponente a), so können durch Zugabe von Tensiden und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen entsprechende flüssige Formulierungen erhalten werden.

- 25 [0061] Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z. B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, z. B. in Pflanzenkulturen verwendet werden. Hierzu wird eine wirksame Menge der erfindungsgemäßen Formulierung, falls erforderlich nach Verdünnen mit Wasser, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die zu behandelnde Fläche, z. B. die Anbaufläche appliziert.

- 30 [0062] Die erfindungsgemäßen Formulierungen stellen physikalisch und chemisch stabile Formulierungen dar, welche bei Verdünnung mit Wasser Spritzbrühen mit physikalisch-anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften ergeben. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Formulierungen günstige biologische Eigenschaften auf und sind breit einsetzbar, z. B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

#### Beispiele

35

##### Beispiel 1

[0063] 1,1 g Iodosulfuron-methyl-Natrium wird in 98,9 g Adipinsäuredimethylester gegeben, es wird so lange gerührt bis der gesamte Wirkstoff gelöst ist. Die Formulierung war bei 40°C über 2 Monate lagerstabil.

40

##### Beispiel 2

[0064] 1,05 g Mesosulfuron-methyl wird in 98,95 g Adipinsäuredimethylester gegeben, es wird so lange gerührt bis der gesamte Wirkstoff gelöst ist. Die Formulierung war bei 40°C über 2 Monate lagerstabil.

45

##### Beispiel 3

[0065] 1,05 g Iodosulfuron-methyl-Natrium wird unter Rühren in 88,95 Adipinsäuredimethylester gelöst. Nachdem Mesosulfuron-methyl gelöst ist, wird 10 g Genapol® X-060 Methylether hinzugefügt. Es wird so lange gerührt, bis die Formulierung klar ist. Die Formulierung war bei 40°C über 2 Monate lagerstabil.

50

##### Beispiel 4

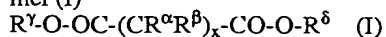
[0066] 5,38 g Iodosulfuron-methyl-Natrium, 10 g Hostapur® SAS93G und 84,62 g Adipinsäuredimethylester werden mit einem Ultraturax homogenisiert. Anschließend gibt man Glasperlen zu der Mischung und mahlt in einer Perlmühle so lange bis man eine homogene Dispersion erhält. Die Formulierung war bei 40°C über 2 Monate lagerstabil.

55

#### Patentansprüche

- 60 1. Flüssige Formulierung enthaltend a) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylester von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.

2. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) ein oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



65

worin

R<sup>α</sup> und R<sup>β</sup> gleich oder verschieden H, ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder eine Gruppe (CR'R'')<sub>y</sub>-CO-OR''' sind, worin R' und R'' gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl sind, y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist

und R<sup>iii</sup> ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl ist, R<sup>i</sup> und R<sup>δ</sup> gleich oder verschieden ein unsubstituierter oder substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl ist, und x eine ganze Zahl von 0 bis 20 ist.

3. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, welche als Komponente b) einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze enthält.

4. Flüssige Formulierung gemäß einen der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Komponente b) ein oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in Kombination mit einem oder mehreren von ALS-Inhibitoren verschiedenen Agrochemikalien.

5. Flüssige Formulierung, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend

- (a) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylester von Polycarbonsäuren,
- (b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze, sowie ein oder mehrere weitere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- (c) Tensiden und/oder nicht-tensidischen Polymeren,
- (d) von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
- (f) übliche Formulierungshilfsmittel,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder
- (h) Wasser.

6. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend

- (a) 0,1 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der Alkylester von Polycarbonsäuren,
- (b) 0,001 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze,
- (c) 0 bis 60 Gew.-% Tenside und/oder nicht-tensidische Polymere,
- (d) 0 bis 90 Gew.-% von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedenen Agrochemikalien,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und/oder
- (g) 0 bis 50 Gew.-% Wasser.

7. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend

- (a) 10 bis 60 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der Alkylester von Polycarbonsäuren,
- (b) 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, und/oder deren Salze,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% Tenside und/oder nicht-tensidische Polymere,
- (d) 0 bis 30 Gew.-% von Komponente a) verschiedene organische Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien und/oder
- (f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel.

8. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Form einer Lösung, einer Dispersion oder eines Emulsionskonzentrats.

9. Verfahren zur Herstellung einer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten flüssigen Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten miteinander vermischt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten nach dem Vermischen vermahlt.

11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die zu behandelnde Fläche appliziert.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**